

511 596
PCT/PTC 02 NOV 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/095517 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08, 18/66, 18/73, C09D 175/04 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04604 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 2003 (02.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 21 220.1 13. Mai 2002 (13.05.2002) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TREIBER, Reinhard [DE/DE]; Rohrbacher Str.116, 69181 Leimen (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). HÖRNER, Klaus, Dieter [DE/DE]; Burgstrasse 28, 68165 Mannheim (DE). BINGEMANN, Rudolf [DE/DE]; Hauptstr. 76, 67136 Fussgönheim (DE). HOFER, Bruno [DE/DE]; St.-Josefs-Gasse 3, 67067 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE POLYURETHANZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous polyurethane preparations, containing a polyurethane consisting of at least one organic isocyanate having no lateral alkyl groups, at least one alcohol that is at least bivalent and has a numerical average molecular weight ranging from 400 to 6000, at least one alcohol that is at least bivalent and has a numerical average molecular weight ranging from 62 to 399, at least one carboxylic acid having at least one hydroxy group in given proportions. The invention also relates to the use of said preparations and to substrates coated with the inventive preparations.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend ein Polyurethan, das aufgebaut ist aus - wenigstens einem keine lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Isocyanat, - wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000, - wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399, - wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisende Carbonsäure in gegebenen Mengenverhältnissen deren Verwendung und Substrate, die mit diesen beschichtet sind.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/095517 A1

Wässrige Polyurethanzubereitungen

Beschreibung

5

Die zur Beschichtung von Substraten wie z.B. Holz, Metall, Kunststoff, Textilien oder Leder verwendeten Polyurethandispersionen ergeben in der Regel hochglänzende Polymerfilme.

- 10 Bei einigen Anwendungen, z.B. bei der Beschichtung von Automobilledern und Polsterledern, sind jedoch Beschichtungen mit einem möglichst geringen Glanzgrad gefragt. Dieser geringe Glanzgrad soll sich auch durch Reibung, wie sie bei der Benutzung auftritt, nicht verändern; das heißt, die Beschichtung soll in möglichst geringem Maße rückpolierbar sein. Darüber hinaus soll die Beschichtung keine Veränderung des Farbtones des Substrates bewirken; so soll z.B. ein schwarz gefärbtes Leder durch die Beschichtung nicht grau werden.
- 20 Die DE-A1 4 016 713 beschreibt Mischungen von Polymerdispersionen, die unterhalb von 70°C filmbildend sind, mit Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen, die unterhalb von 70°C nicht filmbildend sind, zur Herstellung mattierter Beschichtungen. Nachteilig an diesen Mischungen ist, dass zu ihrer Herstellung zwei verschiedene Dispersionen bereitgestellt werden müssen, was erhöhten synthetischen Aufwand bedeutet.

- Die DE-A1 4 017 525 beschreibt wässrige Polyurethanzubereitungen, die ein Polyurethan enthalten, das aus wenigstens einem keine
- 30 lateralen Seitengruppen aufweisenden Diisocyanat und wenigstens einem wenigstens eine laterale Seitengruppe aufweisenden Diisocyanat erhalten wird. Die Beschichtungen, die mit diesen Dispersionen erhalten werden, genügen jedoch bezüglich der Rückpolierbarkeit nicht mehr heutigen Ansprüchen. Weiterhin zeigen die so
- 35 erhältlichen Dispersionen Stabilitätsprobleme.

Die Aufgabe der Erfindung bestand also darin, Polyurethan-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die folgenden Anforderungen genügen:

40

- daraus erhaltene Beschichtungen sollen einen möglichst niedrigen Glanzgrad aufweisen.
- der Glanzgrad soll sich durch Reiben nicht wesentlich verändern (keine Rückpolierbarkeit).

45

- der Farbton des Substrats soll durch die Beschichtung nicht wesentlich verändert werden.
 - die genannten Eigenschaften sollen durch Verwendung einer
5 einzigen Polyurethan-Dispersion erhalten werden.
 - mit den Polyurethan-Dispersionen behandelte Leder sollen gute mechanische Eigenschaften aufweisen.
- 10 Die Aufgabe wurde gelöst durch wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aufgebaut ist aus
- a) wenigstens einem keine lateralen Alkylgruppen aufweisenden
15 organischen Isocyanat [Monomere I],
 - b) gegebenenfalls wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Isocyanat [Monomere II],
 - 20 c) wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Monomere III],
 - d) wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 [Monomere IV],
25
 - e) wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisende Carbonsäure [Monomere V],
 - 30 f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei >N-H-Gruppen aufweisenden Polyamin [Monomere VI],
 - g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe und wenigstens eine >N-H-Gruppe aufweisenden Verbindung
35 [Monomere VII] und
 - h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkohol [Monomere VIII]
- 40 mit der Maßgabe, dass die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VIII so bemessen sind, dass die
- (-OH + >N-H)/NCO-Äquivalentverhältnisse für die eingebauten
- | | |
|-------------------------------|---------------|
| 45 Monomere III/Monomere I+II | 0,1 bis 0,75, |
| Monomere IV/Monomere I+II | 0,2 bis 0,8, |
| Monomere V/Monomere I + II | 0,05 bis 0,5, |

Monomere VI/Monomere I + II 0 bis 0,4,
Monomere VII/Monomere I + II 0 bis 0,4,
Monomere VIII/Monomere I + II 0 bis 0,2 und

5 für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomere I+II 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 100 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Kilogramm Polyurethan A in der wässrigen Zubereitung 50 bis 2000 mmol der Carboxygruppen der eingebauten Monomeren V neutralisiert vorliegen.

10

Außerdem betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen als Beschichtungsmittel, besonders für Beschichtungen, die einen geringen Glanzgrad sowie eine geringe Rückpolierbarkeit aufweisen.

15

Als Monomere I, deren organisches Grundgerüst keine laterale Alkylgruppe aufweist, kommen Mono-, Di- oder Polyisocyanate oder Gemische davon in Betracht, bevorzugt die aliphatischen Diisocyanate Hexamethyldiisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-

20 methan.

Als Monomere II, deren organisches Grundgerüst wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweist, kommen Mono-, Di- oder Polyisocyanate oder Gemische davon in Betracht, bevorzugt sind Isocyanate wie Trimethylhexandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylylendiisocyanate, sowie davon abgeleitete Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, Urethan- oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate verstanden. Bevor-

30

zugt sind Diisocyanate, unter denen die aliphatischen Diisocyanate, insbesondere das 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und die Trimethylhexandiisocyanate, besonders bevorzugt werden. Vorzugsweise enthalten die lateralen Alkylgruppen der Monomeren II 1 bis 3 C-Atome, besonders bevorzugt 1 C-

35

Atom pro lateraler Alkylgruppe.

Werden bei den Monomeren I oder II Monoisocyanate mitverwendet, wird deren Anteil vorzugsweise so bemessen, dass sie zur Gesamtmenge der Isocyanatgruppen innerhalb der Monomeren I bzw. II jeweils höchstens 10 Mol-% an Isocyanatgruppen beitragen. In vorteilhafter Weise weisen sowohl die Monomeren I als auch die Monomeren II eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 auf. Besonders vorteilhaft sind Monomerenmischungen I und/oder II, die ausschließlich aus Diisocyanaten zusammengesetzt sind. Ferner ent-

45

hält die Gesamtmenge aus Monomeren I und II vorzugsweise 50 bis 100, besonders bevorzugt 70 - 100, ganz besonders bevorzugt mehr

als 90 bis einschließlich 100, insbesondere 95 bis 100 und außergewöhnlich bevorzugt 100 Mol-% an Monomeren I.

Geeignete Monomere III sind insbesondere zwei- oder mehrwertige
5 Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wobei die zweiwertigen bevorzugt sind. Als Polyesterpolyole kommen vor allem die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Carbonsäuren in Betracht, wobei die alkoholische Komponente im Überschuss eingesetzt wird. Die mehrbasischen Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder ethylenisch ungesättigter Natur sein sowie gegebenenfalls Halogenatome als Substituenten tragen. Anstelle der mehrbasischen Carbonsäuren können auch deren Anhydride verestert werden. Als Beispiele für geeignete mehrbasische Ausgangscarbonsäuren seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure. Als im Überschuss einzusetzende mehrwertige Alkohole seien genannt:

Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,2), Butandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Butendiol-(1,4),
25 Butindiol-(1,4), Pentandiol-(1,5) und seine Stellungsisomeren, Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 378 bis 900, bevorzugt von 378 bis 678, Poly-1,2-propylenglycol oder Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse von 134 bis 1178, bevorzugt 134 bis 888, Poly-THF mit einer Molmasse von 162 bis 2000, bevorzugt zwischen 378 und 1458, besonders bevorzugt 378
35 bis 678.

Bevorzugt sind Polyesterpolyole aus Diolen und Dicarbonsäuren. Ferner eignen sich als Polyesterpolyole die Anlagerungsprodukte von Lactonen bzw. Lactongemischen an als Startermoleküle eingesetzte zweiwertige Alkohole. Beispiele für bevorzugte Lactone sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton.

Geeignete Startermoleküle sind insbesondere die bereits als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole.

Selbstverständlich eignen sich auch Polyester aus Hydroxycarbonsäuren als Monomere III. Ferner sind auch Polycarbonate, wie sie z.B. aus Phosgen oder Diphenylcarbonat und den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkoholen im Überschuss erhältlich sind, als Polyester geeignete Monomere III.

Als als Polyetherpolyole geeignete Monomere III kommen vorzugsweise Polyetherdiole in Betracht, wie sie z. B. durch Bortrifluorid katalysierte Verknüpfung von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst oder untereinander, oder durch Anlagerung dieser Verbindungen, einzeln oder im Gemisch, an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, mehrwertigen Alkoholen oder Aminen wie Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), 1,2- oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan oder Anilin erhältlich sind, in Betracht. Weiterhin sind Polyether-1,3-Diole, z. B. das an einer OH-Gruppe alkoxylierte Trimethylolpropan, dessen Alkylenoxidskette mit einem 1 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkylrest abgeschlossen ist, vorzugsweise eingesetzte Monomere III.

Monomere IV können zwei- oder mehrwertige Alkohole sein, unter denen die zweiwertigen bevorzugt sind.

Als Monomere IV kommen unter anderen die als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole III genannten niedermolekularen Polyole sowie mehrwertige Alkohole wie Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, Glycerin, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol oder Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threitol, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcitol (Galactitol), Maltitol oder Isomalt in Betracht. Vorzugsweise werden lineare 1,ω-Dihydroxyalkane, besonders bevorzugt Butandiol-(1,4) und Hexandiol-(1,6), in Polyurethan A eingebaut. Besonders bevorzugt bestehen sowohl die Monomeren III als auch die Monomeren IV ausschließlich aus zweiwertigen Alkoholen. In vorteilhafter Weise werden die Mengen der in das wenigstens eine Polyurethan A eingebauten Monomeren III und IV so bemessen, dass das molare Verhältnis ihrer alkoholischen -OH Gruppen (IV : III) 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 beträgt.

Wenigstens eine Hydroxygruppe (-OH) aufweisende Carbonsäuren [Monomer V] sind solche Verbindungen, die mindestens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein bis zwei und ganz besonders bevorzugt eine Carboxyfunktion (-COOH) oder deren anionische Formen, denen ein beliebiges Gegenion oder mehrere assoziiert sein kann, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Ba^{2+} . Weiterhin können als Gegenion die von Ammoniak oder Aminen, insbesondere tertiären Aminen, abgeleiteten Ammoniumionen oder quartäre Ammoniumionen, wie z.B. Ammonium, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-ammonium, Benzyl dimethylammonium, Monoethanolammonium, Diethanolammonium, Triethanolammonium, Hydroxyethyl-Dimethylammonium, Hydroxyethyl-Diethylammonium, Monopropanolammonium, Dipropanolammonium, Tripropanolammonium, Piperidinium, Piperazinium, N,N'-Dimethylpiperazinium, Morpholinium, Pyridinium, Tetramethylammonium, Triethylmethylammonium, 2-Hydroxyethyl-Trimethylammonium, Bis-(2-Hydroxyethyl)-dimethylammonium, Tris-(2-Hydroxyethyl)-methylammonium, als Gegenion assoziiert sein.

20

Bevorzugt ist Ammonium als Gegenion. Liegen mehrere verschiedene Gegenionen vor, so beträgt der Anteil von Ammoniumionen unter diesen bevorzugt 50 bis 100 Mol%, besonders bevorzugt 75 - 100 Mol%, ganz besonders bevorzugt 90 - 100 und insbesondere 100 Mol%.

25

Die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisenden Carbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein, verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert.

30

Besonders bevorzugte Monomere V weisen 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 und insbesondere 4 bis 5.

Beispiele für Monomere V sind Hydroxyessigsäure, Weinsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure oder Zuckersäuren wie Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure oder Schleimsäure (Galactarsäure), bevorzugt sind Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure und Glucuronsäure, besonders bevorzugt sind Milchsäure und Dimethylolpropionsäure und ganz besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure.

35

40

Die Monomere V können auch als Gemisch verwendet werden.

45

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen Polyurethane A, in denen in der wässrigen Zubereitung pro Kilogramm Polyurethan A 70 bis 1000 und besonders bevorzugt 100 bis 700 mMol der Carbonsäuren der eingebauten Monomeren V ionisiert, d.h. in der anionischen Form vorliegen.

Die Monomeren VI weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 32 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 300, auf. Es handelt sich ausschließlich um Polyamine, die keine tertiären Aminogruppen aufweisen. Beispiele für geeignete Monomere VI sind Diamine wie 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA), 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Triamine wie Diethylentriamin oder Tetramine wie N,N'-Bis-(3-aminopropyl)1,4-diaminobutan. Als Monomere VI kommen aber auch Ketimine, wie sie in der DE-B 27 25 589 beschrieben sind, Ketazine, wie diejenigen der DE-B 28 11 148 und der US-A 42 69 748, Aminsalze wie diejenigen in der US-A 42 92 226 oder Oxazolidine, wie sie in der DE-B 27 32 131 und der US-A 41 92 937 beschrieben werden, in Betracht. Hierbei handelt es sich um maskierte Polyamine, aus denen in Gegenwart von Wasser intermediär die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden als Monomere VI Ethylendiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA) und 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan verwendet, besonders bevorzugt wird 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA) verwendet.

Das $(-\text{OH} + >\text{N}-\text{H})/\text{NCO}$ -Äquivalentverhältnis beträgt erfindungsgemäß für die eingesetzten Monomere VI/(I + II) 0 bis 0,4, bevorzugt 0 bis 0,2 und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2.

Als Monomere VII kommen insbesondere Aminoalkohole wie Ethanolamin, Isopropanolamin, Methylethanolamin sowie Aminoethoxyethanol in Betracht.

Die Monomeren VIII weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 1000 bis 5000, auf. Sie sind üblicherweise durch Alkoxylierung von niedermolekularen einwertigen Startermolekülen wie Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxylierungsmittel vorzugsweise Ethylenoxid oder Gemische von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, eingesetzt werden. Im Falle einer Alkoxylierung mit Alkylenoxidgemischen enthalten diese mit Vorteil wenigstens 40, mit besonderem Vorteil wenigstens 65 Mol-% Ethylenoxid. Der Gewichtsanteil der Monomeren

VIII, bezogen auf die Gesamtmenge der eingebauten Monomeren, soll zweckmäßigerweise 10 Gew.-% nicht übersteigen.

Weitere Beispiele von für den Aufbau der Polyurethane A geeigneten Monomeren I bis VIII sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Bd. 1, 1962, S. 32 bis 42, S. 44 bis 54 und Bd. II, 1964, S. 5 bis 6 und S. 198 bis 199 beschrieben. Vorzugsweise enthalten die Polyurethane A nur solche Monomeren I bis VIII eingebaut, die zwei Isocyanatgruppen oder zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen. Mit Vorteil werden die Monomeren I bis VIII in solchen Mengen in das wenigstens eine Polyurethan A eingebaut, dass der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen eine etwa äquivalente Gesamtzahl an mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Hydroxy- und Aminogruppen gegenübersteht. Vorzugsweise beträgt das Äquivalentverhältnis 0,9 bis 1,11 und besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen erfolgt zweckmäßigerweise so, dass man die Monomeren I bis V sowie gegebenenfalls die Monomeren VII und VIII in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels wie Aceton, Tetrahydrofuran, Butanon, Diethylketon, cyclische oder offenkettige Carbonate oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen von 20 bis 160, bevorzugt 50 bis 100°C umsetzt, wobei die Reaktionsdauer üblicherweise 2 bis 10 h beträgt. Durch die Mitverwendung von in an sich bekannter Weise katalytisch wirksamen Substanzen wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazobicyclo-(2,2,2)-octan, normalerweise in Mengen von 10 bis 100 ppm, bezogen auf die lösungsmittelfreie Reaktionsmischung, kann die Umsetzung beschleunigt werden. Anschließend wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt, ionogene Gruppen der Monomeren V durch Neutralisation gegebenenfalls ionisiert, Wasser zugegeben und gegebenenfalls die Monomeren VI eingeührt. Danach werden üblicherweise die gegebenenfalls mitverwendeten organischen Lösungsmittel abdestilliert, weshalb solche Lösungsmittel bevorzugt sind, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Wasser liegt. Werden Monomere VI in das Polyurethan A miteingebaut, so erfolgt ihre Zugabe zu der aus den übrigen Monomeren aufgebaute Polyurethan enthaltenden wässrigen Reaktionsmischung, vorzugsweise durch Einrühren bei Temperaturen von 20 bis 50°C. Gegebenenfalls können die Monomere VI auch vor der Dispergierung mit Wasser zugegeben werden.

Die zugegebene Wassermenge wird üblicherweise so bemessen, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% aufweisen. Die in den Zube-

- reitungen enthaltenen Polyurethane weisen, abgesehen von in N,N-Dimethylformamid (DMF) unlöslichen Vertretern, in DMF in der Regel einen K-Wert von 20 bis 80 auf. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bei 23 °C bestimmt wird. Er enthält die Fließgeschwindigkeit einer 1 gew.-%igen Lösung des Polyurethans in DMF, relativ zur Fließgeschwindigkeit von reinem DMF und charakterisiert das mittlere Molekulargewicht des Polyurethans.
- 10 Bei der Herstellung wässriger Polyurethan-Dispersionen wird die Additionsreaktion, d.h. die Umsetzung der einzelnen Monomere untereinander, häufig unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Hierbei haben sich insbesondere organische Verbindungen des Zinns wie zum Beispiel Dibutylzinndilaurat oder Zinn-(II)-octanoat gut bewährt. Es ist jedoch bekannt, dass derartige organische Verbindungen des Zinns u.a. eine hohe Toxizität aufweisen und sich wegen ihrer schlechten Abbaubarkeit in unerwünschter Weise in der Umwelt anreichern. Die üblicherweise verwendeten Diorganylverbindungen des Zinns sind zwar weniger gefährlich als
- 15 die sogenannten Triorganylverbindungen des Zinns, jedoch enthalten käufliche Präparate von Diorganylverbindungen des Zinns aufgrund der speziellen Herstellung stets auch gewisse Anteile an Triorganylverbindungen des Zinns. Alternativ werden auch andere metallorganische Verbindungen, d.h. solche mit mindestens einer
- 20 kovalenten Metall-Kohlenstoff-Bindung, als Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise Wismutorganyle.

Erfindungsgemäß wird bevorzugt auf Katalyse von jeglichen Metallorganylen verzichtet.

30

- Die Polyaddition der oben genannten Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung kann besonders bevorzugt in Anwesenheit von Cäsiumsalzen erfolgen, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10161156.0 vom
- 35 12.12.2001 beschrieben. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindungen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC-$
- 40 $nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

- Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1
- 45 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbe-

sondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Die Cäsiumsalze werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt jedoch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie sie auch sonst als Bausteine für Polyurethane verwendet werden, wie z.B. Ethan-, Propan- und Butandiole. Die Verwendung der Cäsiumsalze erlaubt es, die Polyaddition unter den üblichen Bedingungen zu führen.

Im Anschluss an die Umsetzung zum Polymer erfolgt bevorzugt eine Neutralisierung bis zu dem oben angegebenen Neutralisierungsgrad, in Analogie zu dem Verfahren, wie es in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10127208.1 vom 5.6.2001 beschrieben ist. Hierfür ist insbesondere Ammoniak geeignet.

Der Gehalt an $\text{COO}^- \text{NH}_4^+$ nach der Neutralisierung sollte dabei beispielsweise 50 bis 2000 mmol, bevorzugt von 100 bis 600 mmol/kg, besonders bevorzugt von 200 bis 500 und ganz besonders bevorzugt von 250 bis 500 mmol/kg liegen.

Nach der Neutralisation wird dann mit Wasser dispergiert und ggf. Lösemittel abdestilliert. Durch die Zugabe von Wasser und das anschließende Entfernen des Lösemittels durch Destillation lässt sich insbesondere die gewünschte Feststoffkonzentration einstellen.

Durch die besondere Auswahl der Rohstoffe und ihrer Mengenverhältnisse enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen in der Polyurethan-Matrix unlösliche Partikel, deren mittlerer Durchmesser 1 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2 - 15, ganz besonders bevorzugt 3 - 10 und insbesondere 3 bis 7 μm beträgt.

Wässrige Polyurethandispersionen, die Partikel mit größeren Teilchendurchmessern enthalten, sind nicht stabil und zeigen auf Leder einen rauen Griff; kleinere Teilchendurchmesser zeigen keine Mattierungswirkung.

45.

Die Polyurethan-Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel, Vernetzer und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten:

5

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise als Bindemittel für Massen zum Beschichten, wenn aus technischen oder ästhetischen Gründen Beschichtungen mit reduziertem Oberflächenglanz erwünscht sind. Geeignete Substrate sind Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe, bevorzugte Substrate sind Textilien und Leder, besonders bevorzugt ist Leder. Bemerkenswerterweise weisen die bei Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen als Bindemittel erhältlichen Beschichtungen neben reduziertem Glanz eine erhöhte Abriebfestigkeit, Wasserbeständigkeit, Elastizität, geringe Rückpolierbarkeit, hohe Farbtiefe und einen angenehmen, warmen, weichen, ("schmalzigen") Griff auf. Mit besonderem Vorteil eignen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen daher als Bindemittel für Abschlussbeschichtungen auf Leder, die mit handelsüblichen Grundiermitteln vorbehandelt sein können, besonders Automobilleder und Polsterleder. Die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen können dabei für sich oder im Gemisch mit anderen Bindemitteln sowie üblichen Hilfsmitteln eingesetzt werden. Durch Abmischen mit anderen Bindemitteln, z.B. anderen Polyurethan-Dispersionen, kann der Glanzgrad auf ein gewünschtes Niveau eingestellt werden. Sie können durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Rakeln, Tränkung oder in Form eines Films auf diese Gegenstände aufgetragen und anschließend getrocknet werden. Zweckmäßigerweise werden die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und einer Viskosität von 10 bis 1500 m Pas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹) aufgetragen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen als Bindemittel in Grundierbeschichtungen ist ebenfalls möglich.

Die mit den erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen erhältlichen Beschichtungen zeichnen sich durch eine geringe Rückpolierbarkeit und einen angenehmen, warmen, weichen ("schmalzigen") Griff aus.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent und -ppm.

Beispiele

Vergleichsbeispiel

- 5 Eine Mischung aus 394 kg eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglycol und Hexandiol-(1,6) (Hydroxylzahl 56 gemäß DIN 53 240), 90 kg Butandiol-(1,4), 0,1 kg Dibutylzinndilaurat, 72,5 kg 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und 258,2 kg 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan wurde während 3 h
- 10 bei 70°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 1000 kg Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Anschließend wurden bei 50°C 48 kg einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung des Na-Salzes der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und 1250 kg Wasser eingerührt. Nach destillativer Entfernung des Acetons wurde eine ca.
- 15 40 gew.-%ige wässrige Polyurethanzubereitung erhalten.

Die Dispersion zeigte bei Lagerung nach vier Wochen einen dicken Bodensatz, der durch Schütteln oder Rühren nicht wieder homogen verteilt werden konnte.

20

1. Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung

Z1:

- 25 In einem Rührkolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurden 400 g (0,20 mol) Polytetrahydrofuran der OH-Zahl 56, 40,2 g (0,30 mol) Dimethylolpropionsäure und 100 g Butanon unter Rühren auf 80°C gebracht. Hierzu wurden in einem Guss 168 g (1,00 mol) Hexamethylen-diisocyanat (HDI) gegeben. Nach 15 Mi-
- 30 nuten wurden dem Ansatz 47,2 g (0,40 mol) auf 45°C erwärmtes Hexandiol-1,6 zugefügt. Nach 15 Minuten wurden 70 g Aceton zugesetzt und bei 80°C weitere 200 Minuten gerührt. Dabei wurde die ansteigende Viskosität durch sukzessive Zugabe von
- 35 zuerst insgesamt 200 g Butanon, dann insgesamt 200 g Aceton reduziert. 210 Minuten nach der Zugabe des Hexandiol wurde mit weiteren 500 g Aceton verdünnt und auf 30°C gekühlt. Der NCO-Gehalt der verdünnten Lösung wurde zu 0,49 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,49 Gew.%). Dann wurden 17,0 g (0,1 mol) Isophorondiamin (IPDA) zugegeben und 60 Minuten bei 30°C gerührt.
- 40 Nach Zugabe einer Lösung von 18 g 25 %igem wässrigem Ammoniak in 80 g Wasser wurde durch Zugabe von 1300 g Wasser dispergiert und Aceton und Butanon im Vakuum abdestilliert.

- 45 Man erhielt eine wässrige Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 Gew.%.

Die Dispersion zeigte auch bei Lagerung über vier Wochen nur einen geringen Bodensatz, der durch Schütteln oder Rühren leicht wieder homogen verteilt werden konnte.

- 5 Ein dünner Film, der auf einen Objektträger aufgezogen wurde, zeigte unter dem Lichtmikroskop Partikel, deren mittlerer Durchmesser zu ca. 6 µm ausgemessen wurde.

2. Anwendung der erfindungsgemäßen PUD als Bindemittel für Beschichtungen

- 10 a) Automobilleder crust wurde mit einer handelsüblichen Grundierung bestehend aus 250 g Wasser, 150 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Luron® Mattierung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton® Filler CEN (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Corialgrund® DN (BASF AG, Ludwigshafen), 250 g Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen) und 50 g Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) grundiert (Auftragsmenge: 1 Kreuz im Spritzauftrag), getrocknet, bei 80°C mit 200 bar 1,5 s lang geprägt und 3 Stunden lang gemillt.

- 25 Als Deckfarbe wurde eine Mischung aus 300 g Wasser, 150 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Luron Mattierung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton® Filler CEN (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Corialgrund® DN (BASF AG, Ludwigshafen), 250 g Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) und 30 g Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) im Spritzauftrag aufgebracht (Auftragsmenge: 1 Kreuz).

- 35 Anschließend wurde ein Gemisch aus 380 g Wasser, 10 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 40 g Lepton® Wachs WA (BASF AG, Ludwigshafen), 60 g Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) und 500 g Z1 (BASF AG, Ludwigshafen), bei dem die Viskosität mit Lepton® Paste VL (BASF AG, Ludwigshafen) auf 25s Auslaufzeit im DIN-Becher 4 mm bei 23 °C gemäß DIN 53211 eingestellt worden war, im Spritzauftrag aufgebracht (Auftragsmenge: 2 Kreuz, Zwischentrocknung und abschließende Trocknung bei 80°C im Trockenkanal).

Reibechtheit nach IUF 450 (DIN EN ISO 11640), nasses Leder: keine Beschädigungen nach 500 Vorgängen,

5 Reibechtheit nach IFU 450, trockenes Leder: keine Beschädigung nach 2000 Vorgängen

Quellfestigkeit, Filz trocken gemäß IUF 450: keine Beschädigung nach 2000 Vorgängen

10 Benzinreibechtheit gemäß IUF 450: keine Beschädigung und keine Verfärbung nach 10 Reibungen

15 Dauerbiegefestigkeit gemäß IUP20 (DIN EN 13334): trockenes Leder: keine Beschädigung nach 100.000 Vorgängen

nasses Leder: keine Beschädigung nach 20.000 Vorgängen

20 bei -10°C: keine Beschädigung nach 30.000 Vorgängen

Taber Test CS 10 (1000 g Belastung) (DIN 53109): keine Beschädigung nach 1000 Touren

25 Nach optischer Begutachtung konnte nach 2000 Trockenreibungen keinerlei Rückpolierbarkeit festgestellt werden.

30 b) Automobilleder crust wurde mit einer handelsüblichen Grundierung bestehend aus 350 g Wasser, 120 g Lepton® Schwarz N, 200 g Lepton® Filler CEN, 250 g Corialgrund® BAN, und 150 g Astacin® Finish SUSI TF grundiert (Auftragsmenge: 20 g Trockenmasse/m²).

35 Anschließend wurde ein Gemisch aus 157 g Wasser, 3 g Lepton® Wachs WA, 18 g Astacin® Härter CN und 122 g Z1 aufgetragen (2 g nass/DIN A4), bei 80°C 5 Minuten im Umluftschrank getrocknet, nochmals die gleiche Menge des Gemisches aufgetragen und abermals getrocknet.

40 Man erhielt ein beschichtetes Leder mit folgenden Eigenschaften:

Glanzgrad 20°: 0,1 60°: 0,5 85°: 0,4

45 gemessen mit einem Glanzmessgerät REFO 3D der Fa. Lange gemäß Bedienungsanleitung.

15

Zur Beurteilung der Rückpolierbarkeit wurde der Glanzgrad der Reibspur gemäß IUF 450 nach 2000 Vorgängen auf trockenem Leder gemessen.

5 Glanzgrad nach 2000 Reibungen: 60°: 0,5 85°: 0,6

Wie ersichtlich, war die erfindungsgemäße Polyurethanzubereitung nicht nur bezüglich der mechanischen Eigenschaften, sondern auch in puncto Rückpolierbarkeit hervorragend zur Beschichtung von Leder geeignet.

10

Es können extrem stark mattierte, nicht rückpolierbare Zurichtungen mit ausgezeichneter Schwarztiefe erreicht werden.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis
 5 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aufgebaut ist aus
- a) wenigstens einem keine lateralen Alkylgruppen aufweisen-
 10 den organischen Isocyanat [Monomere I],
- b) gegebenenfalls wenigstens einem wenigstens eine laterale
 Alkylgruppe aufweisenden organischen Isocyanat [Monomere
 II],
- 15 c) wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines
 zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Mono-
 mere III],
- d) wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines
 20 zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 [Mono-
 mere IV],
- e) wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufwei-
 sende Carbonsäure [Monomere V],
- 25 f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei >N-H-Gruppen
 aufweisenden Polyaminen [Monomere VI],
- g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische
 30 OH-Gruppe und wenigstens eine >N-H-Gruppe aufweisenden
 Verbindung [Monomere VII] und
- h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkoho-
 len [Monomere VIII]
- 35 mit der Maßgabe, daß die Mengen der eingebauten Monomeren I
 bis VIII so bemessen sind, daß die
- 40 $(-OH + >N-H)/NCO$ -Äquivalentverhältnisse für die eingebauten
- | | |
|---------------------------------|---------------|
| Monomere III/Monomere I+II | 0,1 bis 0,75, |
| Monomere IV/Monomere I+II | 0,2 bis 0,8, |
| Monomere V/Monomere I + II | 0,05 bis 0,5, |
| Monomere VI/Monomere I + II | 0 bis 0,4, |
| 45 Monomere VII/Monomere I + II | 0 bis 0,4, |
| Monomere VIII/Monomere I + II | 0 bis 0,2 und |

- für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomere (I+II). 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 100 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Kilogramm Polyurethan A in der wässrigen Zubereitung 50 bis 2000 mMol der Carboxygruppen der eingebauten Monomeren V anionisch vorliegen.
2. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer I ausgewählt ist unter Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan.
3. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Monomeren I und II mehr als 90 bis einschließlich 100 Mol-% an Monomeren I enthält.
4. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V ausgewählt ist aus Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure und Glucuronsäure.
5. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V ausgewählt ist aus Milchsäure und Dimethylolpropionsäure.
6. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V Dimethylolpropionsäure ist.
7. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer VI ausgewählt ist aus Ethylendiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan.
8. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer VI 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan ist.
9. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das >N-H/NCO-Äquivalentverhältnis für die Monomere VI/Monomere (I + II) 0,02 bis 0,4 beträgt.

10. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gegenion der Carboxygruppen der eingebauten Monomere V. Ammonium NH_4^+ vorliegt.
- 5
11. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Monomere in Abwesenheit von Metallorganyle durchgeföhrt wird.
- 10
12. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung der Monomere in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.
- 15
13. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend dispers verteilte Polyurethan-Partikel, die eine Teilchengröße von 1 bis 20 μm aufweisen.
- 20
14. Verwendung von wässrigen Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Beschichtung von Textilien, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe.
- 25
15. Textilien, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe, beschichtet mit einer wässrigen Polyurethanzubereitung gemäß einem Ansprüche 1 bis 13.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 04604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31 January 2001 (2001-01-31) claims 1,5	1-11, 13-15
A	column 3, line 4 - line 16 column 7, line 47 - line 48 column 10, line 54 - column 11, line 22; example 4	12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOU LU ET AL) 11 March 1997 (1997-03-11) column 8, line 15 - line 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17 December 1986 (1986-12-17) page 16 - page 17; examples 1-8,10-13; table 1	1-6,11, 14,15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2003

Date of mailing of the international search report

18/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 4604

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1072652	A	31-01-2001	
		DE 19943933 A1	01-02-2001
		BR 0003227 A	13-03-2001
		CA 2314523 A1	30-01-2001
		CN 1282768 A	07-02-2001
		EP 1072652 A2	31-01-2001
		JP 2001098214 A	10-04-2001
		PL 341753 A1	12-02-2001
		US 6482885 B1	19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	
		US 5608000 A	04-03-1997
		US 5703158 A	30-12-1997
		AT 188496 T	15-01-2000
		AU 695629 B2	20-08-1998
		AU 6102796 A	30-12-1996
		CA 2219378 A1	19-12-1996
		DE 69606033 D1	10-02-2000
		DE 69606033 T2	13-07-2000
		EP 0830402 A1	25-03-1998
		ES 2142591 T3	16-04-2000
		JP 11507675 T	06-07-1999
		NZ 310261 A	29-04-1999
		WO 9640811 A1	19-12-1996
		AT 181935 T	15-07-1999
		AU 683344 B2	06-11-1997
		AU 1556895 A	27-03-1996
		CA 2197186 A1	14-03-1996
		DE 69510678 D1	12-08-1999
		DE 69510678 T2	10-02-2000
		EP 0779903 A1	25-06-1997
		ES 2134433 T3	01-10-1999
		JP 2955021 B2	04-10-1999
		JP 10506658 T	30-06-1998
		KR 209563 B1	15-07-1999
		NZ 279057 A	19-12-1997
		WO 9607540 A1	14-03-1996
		US 5637639 A	10-06-1997
		US 5872182 A	16-02-1999
		AT 169313 T	15-08-1998
		AU 676583 B2	13-03-1997
		AU 7055994 A	10-04-1995
		DE 69412289 D1	10-09-1998
		DE 69412289 T2	15-04-1999
		EP 0746579 A1	11-12-1996
		JP 2726566 B2	11-03-1998
		JP 9500413 T	14-01-1997
		WO 9508583 A1	30-03-1995
EP 0204938	A	17-12-1986	
		DE 3516806 A1	13-11-1986
		DE 3661019 D1	01-12-1988
		EP 0204938 A1	17-12-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31. Januar 2001 (2001-01-31) Ansprüche 1,5 Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 16 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 48 Spalte 10, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 22; Beispiel 4	1-11, 13-15 12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOU LU ET AL) 11. März 1997 (1997-03-11) Spalte 8, Zeile 15 - Zeile 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17. Dezember 1986 (1986-12-17) Seite 16 - Seite 17; Beispiele 1-8,10-13; Tabelle 1	1-6,11, 14,15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/4604

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1072652	A	31-01-2001	DE 19943933 A1 01-02-2001
			BR 0003227 A 13-03-2001
			CA 2314523 A1 30-01-2001
			CN 1282768 A 07-02-2001
			EP 1072652 A2 31-01-2001
			JP 2001098214 A 10-04-2001
			PL 341753 A1 12-02-2001
			US 6482885 B1 19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	US 5608000 A 04-03-1997
			US 5703158 A 30-12-1997
			AT 188496 T 15-01-2000
			AU 695629 B2 20-08-1998
			AU 6102796 A 30-12-1996
			CA 2219378 A1 19-12-1996
			DE 69606033 D1 10-02-2000
			DE 69606033 T2 13-07-2000
			EP 0830402 A1 25-03-1998
			ES 2142591 T3 16-04-2000
			JP 11507675 T 06-07-1999
			NZ 310261 A 29-04-1999
			WO 9640811 A1 19-12-1996
			AT 181935 T 15-07-1999
			AU 683344 B2 06-11-1997
			AU 1556895 A 27-03-1996
			CA 2197186 A1 14-03-1996
			DE 69510678 D1 12-08-1999
			DE 69510678 T2 10-02-2000
			EP 0779903 A1 25-06-1997
			ES 2134433 T3 01-10-1999
			JP 2955021 B2 04-10-1999
			JP 10506658 T 30-06-1998
			KR 209563 B1 15-07-1999
			NZ 279057 A 19-12-1997
			WO 9607540 A1 14-03-1996
			US 5637639 A 10-06-1997
			US 5872182 A 16-02-1999
			AT 169313 T 15-08-1998
			AU 676583 B2 13-03-1997
			AU 7055994 A 10-04-1995
			DE 69412289 D1 10-09-1998
			DE 69412289 T2 15-04-1999
			EP 0746579 A1 11-12-1996
			JP 2726566 B2 11-03-1998
			JP 9500413 T 14-01-1997
			WO 9508583 A1 30-03-1995
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1 13-11-1986
			DE 3661019 D1 01-12-1988
			EP 0204938 A1 17-12-1986

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.